LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
2 45 0489 7355

LANE MEDICAL LIBRARY
300 PASTEUR DRIVE
PALO ALTO, CALIFORNIA 94304

LANE MEDICAL LIBRARY
300 PASTEUR DRIVE
PALO ALTO, CALIFORNIA 94304

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40154018_0120

1885
231
Lane Medical Library

Untersuchungen

über die

Trehalamanna.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades

eines

Doctors der Medicin

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität

zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Georg Apping.

Ordentliche Opponenten:

Prof. Dr. **B. Körber.** — Prof. Dr. **L. Stieda.** — Prof. Dr. **G. Dragendorff.**

Dorpat.

Schnakenburg's Buchdruckerei.

1885.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.

Dorpat, den 16. Mai 1885.

Nr. 189. Decan: **L. Stieda.**

Meiner Schwester

EMMA

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Beim Scheiden von der hiesigen Universität ist es mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern für die während meiner Studienzeit erhaltene wissenschaftliche Anregung meinen Dank abzustatten.

Insbesondere bitte ich meinen hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Georg Dragendorff, dem ich das meiner Arbeit zu Grunde liegende Thema verdanke, meinen herzlichen und tief empfundenen Dank für die überaus freundliche und liebenswürdige Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit entgegen zu nehmen.

Literatur.

1) Notice sur une matière pharmaceutique nommée le Tréhala par Guibourt: Comptes rendus 1858. XLVI pag. 1213.
2) Notice sur le Tréhala par Guibourt: Journal d. pharm. et d. chimie 1858, sér. 3 tome 34 pag. 81—87.
3) Histoire naturelle des drogues simples par Guibourt 1870, tome 4 pag. 217.
4) Sur le tréhalose, nouvelle espèce de sucre par Berthelot: Comptes rendus 1858 XLVI p. 1276.
5) Science papers chiefly pharmacological and botanical by Daniel Hanbury pag. 158—163.
6) Buchner: Neues Repertorium der Pharmacie 1859 Bd. VIII, pag. 535—540.
7) Buchner: Neues Repertorium 1858 Bd. VII, pag. 28.
8) Archiv der Pharmacie 1870 2 Rh. Bd. 143, p. 49.
9) Archiv der Pharmacie 1867 2 Rh. Bd. 132, p. 150.
10) Archiv der Pharmacie 1865 2 Rh. Bd. 124, p. 126.

11) Annalen der Chemie und Pharmacie 1858 Bd. 108, p. 117.
12) R. Hagen: Arzneistoffe 1863 p. 381.

Aus dem angeführten Litteraturverzeichniss verdienen als Originalarbeiten hervorgehoben zu werden die von Guibourt, Berthelot und Hanbury, während die übrigen Mittheilungen theils Uebersetzungen, theils kurze Bemerkungen aus jenen Arbeiten enthalten.

Auf der Pariser Ausstellung im Jahre 1855 befand sich in der Sammlung der Materia medica von Della Sudda aus Constantinopel eine mannaartige Substanz, die keine andere Bezeichnung trug, als die auf den Pokal geschriebenen Worte: Trehala oder Tricola.

Prof. Guibourt (1) war der Erste, welcher diese, nur dem Namen nach bekannte Drogue eingehender untersuchte und darüber der Pariser Akademie eine Mittheilung machte.

Trehala, persisch Schakar-tigal oder Nestzucker genannt, der Cocon eines in Persien und Syrien vorkommenden Rüsselkäfers, ist im Orient ein recht verbreitetes Nahrungsmittel und findet dort eine ebenso grosse Anwendung, wie bei uns Sago und Salep.

Bourlier (5), der sich zu wissenschaftlichen Zwecken in Constantinopel aufhielt, erzählt, dass die Trehala, welche dort von den jüdischen Droguisten in den Handel gebracht wird, von den arabischen und türkischen Aerzten als Decoct gegen Brustkrankheiten angewendet werde.

Die Trehala findet man an den Zweigen einer Pflanze, welche Decaisne (1), der einzelne am Cocon haftende Blättchen untersuchte, für eine Distel- oder Echinopsart von der Familie der Cynareen erklärt hat.

Die Cocons sind, getrocknet, von rundlicher oder ovaler Form, harter Consistenz und haben eine Länge von $1\frac{1}{2}$—2 Cm. Die Aussenseite derselben ist höckerig und von schmutzig weisser Farbe, die innere Fläche glatt und gelbbraun. Die Dicke der Wand beträgt 2—4 Mm. Während einige Cocons an einer Seite eine der Länge nach verlaufende spaltförmige Oeffnung aufweisen, ist bei anderen dieselbe noch durch einen Zweig der Pflanze, auf welcher sie gebildet wurden, geschlossen. Ab und zu bemerkt man auch zwischen den Höckern die Reste eines sehr wolligen Blattes, seltener noch Blütentheile der erwähnten Distelart. Die meisten dieser Cocons haben an einem Ende eine rundliche Oeffnung und sind leer; andere dagegen, welche diese Oeffnung nicht zeigen, enthalten das vollausgebildete Insekt, welches allerdings in den mir vorliegenden Proben gewöhnlich theilweise zerstört war.

Bei der Untersuchung des Coconinhalts stiess ein Mal Guibourt (2) auf ein gelb gefärbtes Ei mit zwei Hüllen, von denen die äussere zerrissen war; die Eihäute von der Form einer Citrone zeigten an einem Ende eine warzenförmige Verdickung. Ein anderes Mal konstatirte er beim Oeffnen des Cocons das Vorhandensein eines transparenten Skeletts einer Arachnide

mit sechs stämmigen Füssen und einem länglichen, röhrenförmigen Körper. Er ist der Meinung, dass sie den Käfer in seinem Cocon zerstöre.

Ich habe bei der aufmerksamen Untersuchung einiger Hundert Cocons fast immer nur völlig ausgebildete Käfer, aber weder ein Ei, noch ein Arachnidenskelett gefunden, wol aber fand ich im Ganzen sieben Larven und zwei puppenartige Gebilde, die ich später beschreiben werde.

Was nun die entomologische Frage anbelangt, so zählen Lucas (1) Chevrolat (1) und Jeckel (5) in Paris, Saunders (1) in London den Käfer, welcher sich in der Trehala findet, zu der Familie der Curculioniden und der Gattung der Larinus. Mehrere Species der Gattung Larinus werden auf Synathereen gefunden, aber keine ihrer Larven besitzt den Instinkt amylumartige Substanzen aus Pflanzen zu gewinnen und aus diesen sich ein Haus zu bauen, das dem Menschen zur Nahrung dienen kann. Aus diesem Grunde nennt Guibourt (in Erinnerung jener Verse Virgil's, in welchen er der Thiere gedenkt, deren Arbeit den Menschen mehr Nutzen bringe, als ihnen selbst: „sic vos non vobis nidificatis aves") den Käfer Larinus nidificans, während sich bei Chevrolat die Bezeichnung Larinus subrugosus, bei Faldermann Larinus maculatus für dasselbe Insekt findet.

Bevor ich auf die chemische Zusammensetzung der Trehala eingehe, theile ich noch ein Citat Han-

bury's (5) mit, welches derselbe der Pharmacopoea persica entnommen, und aus dem hervorgeht, dass bereits Pater Ange die Trehala gekannt und beschrieben hat:

„Est autem istud medicamentum veluti tragea ex nucleo pistacii integro confecta; nam re vera saccharum istud exterius corrogatum et agglomeratum adhaeret cuidam nucleo, in quo non fructus, sed vermiculus quidam, nigricans Persice C-hezoukeh bombycis instar reconditur et moritur."

Derselben Quelle hat Hanbury entnommen, dass schon Pater Ange die Trehala in Persien Schakar-tigal (Nestzucker) hat nennen hören *).

Nach Guibourt hat die Trehala annähernd folgende chemische Zusammensetzung:

Amylum	= 66,54 %
wenig lösliches Gummi	= 4,66 %
Zucker und Bitterstoff	= 28,80 %
	100,00

Von diesen Stoffen sind noch 4,6 % Asche in Abzug zu bringen und zwar

in Wasser lösliche Salze (kohlensaure, schwefelsaure und Chloralkalien)	= 3,0 %
in Wasser unlösliche Salze (kohlensaurer Kalk und wenig phosphorsaures Eisenoxyd)	= 1,4 %
Sand	= 0,2 %
	4,6 %

*) Leider war es mir nicht möglich die Pharmacopoea Persica zur Ansicht zu bekommen, und beschränke ich mich daher nur auf das oben angeführte Citat.

Zu diesen Resultaten kam Guibourt folgendermassen: 50 grm. Trehala wurden mit der nöthigen Menge destillirten Wassers kalt behandelt, der ganze Rückstand auf dem Filter mehrmals nachgewaschen, getrocknet, gewogen und die gefundene Menge als Amylum bezeichnet. Die Bestimmung des Gummigehalts erfolgte, indem das Filtrat auf ein kleineres Volum eingedampft, mit 88 proc. Alkohol versetzt und der entstandene Niederschlag als Gummi gewogen wurde. Die alkoholische Flüssigkeit wurde darauf bis zur Syrupconsistenz der Destillation unterworfen, worauf nach einigen Tagen durchsichtige Krystalle sich bildeten. Die ganze Mutterlauge war ambrafarben, schmeckte bitter und wog 14,4 grm.

Das Stärkemehl der Trehala färbte sich nach Guibourt mit Jodwasser intensiv blau und zeigte in seinem chemischen Verhalten viel Aehnlichkeit mit dem Sago, der Stärke und dem Tragakanthgummi, indem es sich in warmem Wasser nicht vollständig zertheilen und noch weniger auflösen liess. Die Stärke in dem Mark des Echinops, meint Guibourt, sei in allen Punkten mit der der Trehala identisch.

Den aus der Trehala gewonnenen Zucker hat Marcellin Berthelot (4) näher untersucht und ihn wegen seiner von den anderen Zuckerarten abweichenden Eigenschaften Trehalose genannt. Die Krystalle der Trehalose stellen gerade rhombische Prismen dar, schmecken weniger süss als der Rohrzucker und sind

leicht löslich in kaltem Wasser, dagegen fast unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in siedendem Alkohol. Sie zeigen eine Zusammensetzung von $C^{12} H^{22} O^{11} + 2 H^2 O$. Krystallwasserfreie Trehalose dreht das polarisirte Licht um 220° krystallwasserhaltige um 208° nach rechts (α j). Sie schmilzt bei 120°, gährt bei Einwirkung von Bierhefe äusserst langsam, reducirt nur unvollkommen weinsaures Kupferoxydkali und wird durch ammoniakalische Lösung essigsauren Bleioxydes gefällt. —

Bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure fand Berthelot folgendes interessante Factum.

Ein Theil Trehalose mit neun Theilen Wasser und einem halben Theile concentrirter Schwefelsäure, auf 100° erwärmt, drehte das polarisirte Licht nur 37,5° nach rechts und reducirte kaum Kalikupfertartrat. Nach eine Stunde langem Erhitzen war die Reduction noch immer eine schwache, und die Drehung nach rechts betrug 36,5°. Fünf Stunden lang gekocht, zeigte die Flüssigkeit eine starke Reduction, und war die Ablenkung nur noch 10°. Noch zwei Stunden länger erhitzt, zeigte sich keine andere Veränderung, als dass sich die Flüssigkeit stark färbte. Diese invertirte Trehaloselösung gährt, mit Bierhefe behandelt, leicht.

Wie die Cocons ihrer Genese nach zu erklären sind, darin gehen die Ansichten der Autoren auseinander.

Berthelot (7) meint, sie seien wahrscheinlich durch den Stich des Insekts bewirkte Exsudationen einer Pflanze, welche ihm noch unbekannt war.

Viel bestimmter spricht sich schon Guibourt aus:

„Ich erkühne mich eine gewisse Relation zwischen der Natur des Echinopsamylums und der Production der Trehala aufzustellen:

Wenn das Amylum leicht von Wasser angegriffen würde, oder was davon die nothwendige Consequenz ist, wenn es leicht zu verdauen wäre, so wäre es denkbar, dass die Trehala nicht existiren würde. Da aber das Amylum von der Larve des Insekts nicht verdaut wird, so muss diese es entweder nicht geniessen, oder dasselbe nach dem Genusse durch eine Art von Erbrechen (par une sorte de dégorgement) von sich geben. So könnte es kommen, dass das Nest gebaut wurde, welches der Käfer nach seinem Tode dem Menschen überlässt.“

Nachdem mir vorliegende Arbeit von Herrn Prof. Dr. Dragendorff vorgeschlagen war, und ich mich mit dem historischen Theil derselben bekannt gemacht hatte, stellte ich mir folgende Aufgaben:

1) Die Trehala nach der von Prof. Dr. Dragendorff über qualitative und quantitative Analyse der Pflanzen angegebenen Methode nochmals zu untersuchen.

2) Die Hauptbestandtheile der Trehala: Amylum, Trehalose und den gummiartigen Stoff genauer auf

ihr den mitgetheilten Daten zufolge so interessantes chemisches und physikalisches Verhalten zu prüfen.

3) Durch Untersuchung des ganzen Materials und der Beziehungen der einzelnen Theile zu einander zu ermitteln, ob es nicht möglich sein würde auch fern von der Heimat des Insekts zu begründeten Vermuthungen über die Entstehung der Trehala zu gelangen.

Chemische Untersuchung der Trehala.

Bestimmung der Feuchtigkeit und der Asche aus der Trehala.

1) 1,8044 grm. fein gepulverter Substanz, bei 110° bis zum konstanten Gewichte getrocknet, verloren an Feuchtigkeit 0,1945 grm. = 10,78 %.

2) Obige Menge wurde weiter zur Aschenbestimmung benutzt und in einer Platinschale verbrannt. Der Rückstand wog 0,045 grm. = 2,79 %. Die Asche löste sich theilweise in Wasser, vollständig jedoch und ohne Aufbrausen in Salzsäure. Es waren somit keine kohlensauren Salze vorhanden; auch konnte kein phosphorsaures Eisen nachgewiesen werden. Die salzsaure Lösung diente zu einer approximativen quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure. 0,4 Ccm. essigsaurer Uranlösung wurden verbraucht, um sämmtliche Phosphorsäure zu fällen. Die Menge der Phosphorsäure betrug demnach

$$1 : 0{,}005 = 0{,}4 : x$$
$$= 0{,}002\ \%.$$

Summarische Bestimmung der in Petrolaether, abs. Aether, abs. Alkohol und Wasser löslichen Substanzen der Trehala.

4,3 grm. feingepulverter und bei 110° getrocknete Trehala wurden mit 25 Ccm. Petrolaether in einem graduirten Gefäss drei Tage lang macerirt, die verdunstete Menge Petrolaether ersetzt, nach Filtration bestimmte Theile der Lösung in einem parallelwandigen Glase verdunstet und der Rückstand gewogen. Der durch Petrolaether erschöpfte Rückstand wurde bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und in gleicher Weise mit abs. Aether, dann mit abs. Alkohol und zuletzt mit 50 Ccm. destillirten Wassers behandelt.

I. Die in Petrolaether lösliche Substanz betrug 0,157 %. Sie repräsentirte eine fettähnliche Masse, die sich nicht in Wasser, wol aber in Aether löste und im Wesentlichen aus Fett und wenig Chlorophyll bestand.

Grössere Mengen von Fett und Chlorophyll erhielt ich bei der Darstellung von Trehalose. Nachdem nämlich letztere mit heissem Alkohol extrahirt worden und später theilweise verdunstet war, zeigte die gelbbraune alkoholische Mutterlauge auf der Oberfläche eine fettähnliche Schicht, die sich zum Theil in Petrolaether leicht löste und mit saurem schwefelsaurem Kali die Acroleïnreaction zeigte. Nach Verdunsten der Petrolaetherlösung erstarrte das butterähnliche Fett und krystallisirte im Exsiccator, jedoch war die Krystallform nicht festzustellen.

Der in Petrolaether unlösliche Theil der ausgeschiedenen Fettmasse wurde mit absolutem Aether behandelt. Letzterer färbte sich grün, und die Lösung zeigte, im Spectralapparate untersucht, ein deutliches Chlorophyllspectrum, nämlich die vier charakteristischen Absorptionsbänder zwischen den Fraunhoferschen Linien B und F. Sehr deutlich und intensiv war der Absorptionsstreifen zwischen B und C auf Theilstrich 30—42 und der auf 44—50, während die beiden auf 52—56 und 58—60 nicht so deutlich, doch immerhin sichtbar waren. Vom Theilstrich 80 an trat eine allmähliche Verdunklung ein. Die Lösung war stark dichroïstisch und erschien bei auffallendem Licht dunkelroth.

II. Die Aetherlösung aus Trehala hinterliess einen Rückstand von 0,134%. Da ich zur Extraction 25 Ccm. Aether genommen hatte, und dieser, wenn er vollständig mit Trehalose gesättigt gewesen wäre, gegen 0,006 grm. = 0,139% hätte aufnehmen müssen*), so kann wol geschlossen werden, dass nur noch eine recht kleine Menge von Chlorophyll vorhanden war.

III. Die Menge der in absolutem Alkohol löslichen Substanzen betrug 0,558%. Der Rückstand war deutlich krystallinisch, und wenn auch die charakteristischen Trehalosekrystalle nicht nachgewiesen wurden, so konnte doch schon a priori, in Berücksichtigung

*) 3704 Theile absoluten Aethers lösen 1 Theil Trehalose.

der Thatsache, dass 1538 Theile absoluten Alkohol 1 Theil Trehalose lösen, auf letztere geschlossen werden Von den erwähnten 0,558 % in Alkohol löslicher Substan müssen mindestens 0,37 % Trehalose gewesen sein.

Um Gerbsäure nachzuweisen, war diese Quantität zu klein. Dagegen fanden sich gerbsäureartige Sub stanzen in derselben Mutterlauge, in welcher ich be reits Fett und Chlorophyll nachgewiesen.

Nachdem nämlich die Mutterlauge von den in Petrolaether und absolutem Aether löslichen Substanzen befreit worden war, wurde sie mit Wasser verdünnt und ein Theil dieser Mischung mit Eisenoxyduloxyd lösung versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich blau schwarz, und es liess sich die Gegenwart geringer Mengen einer gerbsäureartigen Substanz nachweisen

Mit kaltem Kalkwasser behandelt, gab die Mischung nur geringe Trübung, filtrirt und dann gekocht, lieferte sie einen geringen Niederschlag, aus welchem auf das Vorhandensein von Citronensäure geschlossen werden konnte.

IV. Was die in Wasser löslichen Substanzen be trifft, so betrugen sie 39,53 %.

Von den 50 Ccm. Lösung wurden 10 Ccm. dazu verwandt, um sie mit absolutem Alkohol zu behandeln Es entstand ein gummiartiger Niederschlag, der 0,065 grm. wog = 7,6 %.

Ausser dieser gummiartigen Masse, die sich, wie ich später zeigen werde, als Pflanzenschleim heraus

stellte, konnte auch hier noch Trehalose nachgewiesen werden, und, wie die später zu erwähnenden Stickstoffanalysen darthun, muss sich im Wasserauszuge resp. in den aus ihm durch Alkohol gefällten Antheilen auch eiweissartige Substanz befunden haben.

V. Der getrocknete Rückstand auf dem Filtrum entsprach 59,4% und zeigte Amylumreaction. Derselbe enthielt aber jedenfalls noch Reste des Pflanzenschleims und ziemlich viel stickstoffhaltige Substanz.

Untersuchung der Trehala auf Zellstoff.

5 grm. recht fein gepulverter Trehala wurden mit einer Lösung von Salpetersäure (spec. Gewicht 1,16) und 2 grm. chlorsaurem Kali unter zeitweiligem Umschütteln solange macerirt, bis der ungelöste Theil ganz weiss erschien, hierauf mit destillirtem Wasser verdünnt und auf ein tarirtes Filter gebracht. Der Rückstand wurde nun mit destillirtem Wasser, dann mit ammoniakalischem Wasser, hierauf wieder mit destillirtem Wasser und schliesslich mit 95proc. Alkohol ausgewaschen. Getrocknet, wog der Rückstand 1,28525 grm. = 24,905% Cellulose.

Unter dem Mikroskop sah man runde und unregelmässig geformte, theils deutlich geschichtete, theils ungeschichtete Körper, welche auffallend den später zu beschreibenden Amylumkörnern aus der Trehala gleichen. Der Unterschied bestand nur darin, dass diese sich mit Jod kupferbraun bis hellviolett, jene

dagegen nur schwach gelblich färbten. Mit Chlorzinkjodlösung behandelt, färbten sie sich tiefblau.

Es folgt hieraus, dass die celluloseartige Substanz, welche hier isolirt wurde, fast ausschliesslich den dichtesten Bestandtheilen des Stärkekorns entsprach, was auch durch Vergleichung mit einem anderen Präparat bewiesen wurde. Letzteres wurde in folgender Weise aus dem Amylum, welches durch Auskochen mit starkem, Digestion mit schwachem Alkohol (25—30 %), Maceration mit 1 ‰ Natronlauge und Auswaschen mit Wasser gereinigt war, abgeschieden. (Der Rückstand machte ca. 50 % vom Gewicht der Trehala aus.)

Mehrere Portionen Stärkemehl, von denen jede 3 grm. enthielt, wurden in Stöpselflaschen mit einer gesättigten, wässerigen Chlornatriumlösung, der soviel Salzsäure hinzugefügt war, dass in der Lösung 1 % Chlorwasserstoffsäure enthalten war, übergossen, luftdicht verschlossen und im Wasserbade 24 Stunden einer Temperatur von 60 % ausgesetzt. Der Rückstand wurde mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen, und es wurden zwei Portionen zu einer quantitativen Analyse benutzt. Der bis zum konstanten Gewicht bei einer Temperatur von 110 ° getrocknete Rückstand wog 0,6765 resp. 0,6325 grm. = 55,8 % resp. 54,4 % im Mittel 55,2 %.

Das so behandelte Amylum, mikroskopisch untersucht, zeigte wesentlich dieselben Verhältnisse wie

das Amylum selbst, nur dass die Schichtungen und sonstigen Formeigenthümlichkeiten hier noch klarer hervortraten. Auf Zusatz von Jod färbten sich diese Zellenmembranen aber hellgelb, schwarzblau wurden sie erst mit Chlorzinkjodlösung.

Bestimmung des Stickstoffs in der Trehala.

Die quantitativen Stickstoffanalysen wurden, nachdem durch die Methode von Lassaigne Stickstoff in der Trehala nachgewiesen, theils volumetrisch nach der Dumas'schen Methode, theils nach dem Verfahren von Varrentrap-Will ausgeführt.

Es wurde die Stickstoffmenge bestimmt:

1) in der Originalsubstanz,

2) in der mit 30 proc. Alkohol und 3) in der mit verdünnter Natronlauge (1 : 1000) behandelten Substanz.

I. Von der Originalsubstanz habe ich drei volumetrische Stickstoffbestimmungen und eine nach der Methode von Varrentrap-Will gemacht und dabei folgende Resultate erzielt.

Erste Analyse:

0,8555 grm. bei 110 ° getrockneter Trehala ergaben: 14,5 Ccm. Stickstoff bei 770 mm. Barometerstand und einer Temperatur von 13 °.

Hieraus folgt aus der Formal

$$V \cdot \frac{h-p}{760} \cdot \frac{273}{273+t} = V^1 \cdot 0{,}00125456$$

$$= 14{,}5 \cdot \frac{770-10{,}16}{760} \cdot \frac{273}{273+13} \cdot 0{,}00125456$$

$$= 0{,}0173606 \text{ grm. N} = 2{,}0292\ \%\ \text{N}.$$

Zweite Analyse:

0,85335 grm. Trehala, bei 100° getrocknet, ergaben 15 Ccm. N bei 765 mm. Barometerstand und einer Temperatur von 15°

$$= 15 \cdot \frac{765-11,15}{760} \cdot \frac{273}{273+15} \cdot 0,00125456$$

$$= 0,0176857 \text{ grm. N} = 2,0725 \text{ \% N.}$$

Dritte und vierte Analyse:

Die dritte Analyse ergab einen Stickstoffgehalt von 2,069 %, die vierte einen solchen von 2,034 %.

Das Mittel aus den drei volumetrischen Bestimmungen beträgt 2,0589 %, woraus durch Multiplication mit dem Eiweissfactor 6 sich 12,3534 % Eiweiss berechnet.

II. Stickstoffbestimmung der mit alkoholischem Wasser behandelter Substanz.

1) Volumetrisch erhalten von 0,8809 grm. bei 110° getrockneter Substanz (= 1,468 grm. Trehala):

8 Ccm. bei 15° und 756 mm. Barometerstand

$$= 8 \cdot \frac{756-11,5}{760} \cdot \frac{273}{273+15} \cdot 0,00125456$$

$$= 0,009319717 \text{ grm. N} = 1,0578 \text{ \% N}$$

$$= 6,3468 \text{ \% Eiweiss.}$$

2) Nach Varrentrap-Will*) erhalten von 0,8809 grm. bei 110° getrockneter Substanz

$$= 1,27 \text{ \% N.} = 7,62 \text{ \% Eiweiss.}$$

*) Es wurden 8 Ccm. normaler Silberlösung verbraucht. Da nun 1 Ccm. Silberlösung 0,0014 grm. N entspricht, so ergiebt sich für 8 Ccm. = 8 × 0,0014 = 0,0112 grm. = 1,27 % N.

Da nun die in alkoholhaltigem Wasser unlösliche Substanz der Trehala nach dem Trocknen ca. 60 % ausmacht, so berechnet sich für die Originalsubstanz ein Gehalt von 4,19 % im Wasser und Alkohol nicht löslicher, und von 8,09 % in diesen löslicher eiweissartiger Substanzen; ferner muss, da überhaupt durch Wasser 39,53 % der Trehala gelöst worden, von denen 7,60 % als Pflanzenschleim erkannt worden sind, die Menge der Trehalose gegen 23,84 % betragen.

III. Stickstoffbestimmungen der mit Natronlauge behandelten Substanz.

1. Analyse:

0,916 grm. trockener Substanz enthielten 8,5 Ccm. Stickstoff bei 15° und 755,65 Mm. Barometerstand.

$$= 8{,}5 \cdot \frac{755{,}65-11{,}5}{760} \cdot \frac{273}{273+15} \cdot 0{,}00125456$$

$$= 0{,}0098975 \text{ grm. N.} = 1{,}08\,\%.$$

2. Analyse:

0,916 grm. trockener Substanz enthielten:

8,5 Ccm. Stickstoff bei 15,5° und 755,60 Mm. Barometerstand.

$$= 8{,}5 \cdot \frac{755{,}60-11{,}95}{760} \cdot \frac{273}{273+15{,}5} \cdot 0{,}00125456$$

$$= 0{,}009873752 \text{ grm. N.} = 1{,}077\,\%$$

$$\text{Mittel} = 1{,}0785\,\%$$

$$= 6{,}472\,\% \text{ Eiweiss.}$$

Die bereits einmal mit Natronlauge digerirte Substanz, noch fünf Tage mit Natronlauge unter fünfmaligem Wechsel derselben macerirt, ergiebt bei der

Bestimmung nach Varrentrap-Will (5,5 Ccm. normaler Silberlösung wurden verbraucht) einen Stickstoffgehalt von 0,77 % = 4,62 % Eiweiss.

Da die Trehala, mit Alkohol, Wasser und verdünnter Natronlauge behandelt, ca. 50 % Unlösliches hinterliess, so berechnet sich für erstere der Gehalt an in diesen Lösungsmitteln unlöslicher eiweissartiger Substanz zu 2,31 %, derjenige, der in Wasser nicht, wol aber in 1 ‰ Natronlauge löslichen eiweissartigen Substanz zu 1,88 %.

Ueber die Untersuchung des Amylums siehe später.

Darstellung der Trehalose.

Bei der Darstellung der Trehalose bin ich im Princip Berthelot gefolgt, welcher vorschlägt, die Trehala mit wässrigem Weingeist in der Kälte zu behandeln, die erhaltene Lösung bis zur Syrupconsistenz einzudicken und den herauskrystallisirten Zucker durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol mit thierischer Kohle oder ohne dieselbe zu reinigen.

Ich modificirte das Berthelot'sche Verfahren in sofern, als ich mich zur Extraction der Trehalose 90 proc. Alkohols bediente, weil ich die Erfahrung gemacht, dass auf diese Weise gleich recht reiner Zucker gewonnen werden konnte.

435 grm. gereinigter Trehala, welche Herr Prof. Dr. Dragendorff mir zur Verfügung zu stellen die Güte hatte, wurden verwandt, um Trehalose, Amylum und den Gummistoff Guibourt's herzustellen.

Bei der Darstellung der Trehalose verfuhr ich folgendermassen:

Je 100 grm. (das vierte Mal 135 grm.) wurden in einer Kochflasche mit ungefähr der vierfachen

Menge 90 proc. Alkohols übergossen und 15—20 Minuten auf dem Dampfbade gekocht. Die gelbliche Lösung wurde vorsichtig abgegossen, heiss filtrirt, der Rückstand noch 2—3 Mal in derselben Weise mit Alkohol behandelt und zuletzt auf einem Filtrum mit kaltem 90 proc. Alkohol ausgewaschen. Das gesammelte Filtrat wurde in die Kälte gestellt. Nach 2—3 Tagen hatte sich die Trehalose in schönen, fast farblosen Krystallen in Form rhomboidaler Prismen ausgeschieden.

Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation der Trehalose, welche noch zuckerhaltig war, wurde abgegossen, mit frischem 90 proc. Alkohol versetzt und zum Auskochen der anderen Portionen verwandt.

Nachdem die 435 grm. Trehala in der angeführten Weise behandelt waren, wurde die alkalische Extractionsflüssigkeit, aus der sich der grössere Theil der Trehalose ausgeschieden hatte, bis zur Syrupconsistenz eingedampft, kalt gestellt und der herauskrystallisirte Zucker gesammelt.

Die gewonnene Trehalose, welche noch nicht völlig rein war, wurde mit kaltem Alkohol ausgewaschen, darauf in heissem wiederum gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die letzte durch anhängende Mutterlauge gelb gefärbte Trehalosenkrystallisation wurde in Wasserlösung mit Thierkohle entfärbt.

Trockenbestimmung, Löslichkeits- und Schmelzpunktbestimmung der Trehalose.

1) 0,5 grm. Trehalose, bei 90° bis zum constanten Gewicht getrocknet, ergaben einen Gewichtsverlust von 0,0468 grm. = 9,36% Krystallwasser. Die Verbindung $C^{12} H^{22} O^{11} + 2H^2O$ verlangt 9,79% Wasser.

2) 0,76225 grm. Trehalose, im Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkalk getrocknet (Dauer 1 Monat), zeigten einen Verlust an Gewicht von 0,03965 grm. = 5,2%.

Eine Abgabe von 1 Mol. Wasser würde einem Gewichtsverlust von 4,76 entsprechen.

3) Um die Löslichkeit der Trehalose in Wasser von Zimmertemperatur, die zur Zeit meiner Arbeiten im Laboratorium zwischen 16 und 20° Celsius schwankte, zu bestimmen, brachte ich 0,5 grm. feingepulverter Substanz in ein trockenes Gläschen, welches mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel versehen war. Jeden Tag wurde darauf anfangs 0,1, später 0,05 Ccm. destillirten Wassers bis zur vollständigen Lösung der Trehalose hinzugefügt. 0,8 Ccm. hatten bereits den grössten Theil gelöst, vollends war aber alle Trehalose in Lösung übergegangen, als noch 0,05 Ccm. Wasser hinzugefügt wurden. Hieraus kann geschlossen werden, dass etwa 1,7 Theile Wasser erforderlich sind, um 1 Theil Trehalose bei einer Temperatur von 16—20° Celsius zu lösen.

Die Löslichkeitsbestimmungen in Aethylalkohol von 99 %, 90 %, 80 % und 70 %, sowie in Methylalkohol und abs. Aether stellte ich in der Art an, dass ich die Substanz im Ueberschuss in einem festschliessenden Fläschchen mit dem zu prüfenden Lösungsmittel übergoss und mehrere Tage unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen liess. Die Lösung wurde darauf unter möglichster Vermeidung einer Verdunstung in eine tarirte Flasche filtrirt, die Menge des Filtrats bestimmt, das Filtrat in einer parallelwandigen Schale verdunstet, bei 110° im Trockenschrank getrocknet, zuletzt im Exsiccator abgekühlt und dann gewogen.

Die bei der ersten Bestimmung ungelöst gebliebene Trehalose wurde noch mehrmals mit demselben Lösungsmittel in gleicher Weise behandelt, und sind die Resultate den zweiten oder den folgenden Bestimmungen entnommen.

I. Löslichkeitsbestimmungen der Trehalose in abs. Alkohol

(spec. Gew. 0,799 bei 15°).

3. Best. 4,6005 grm. Lösung gaben 0,003 grm. Rückstand = 1531 : 1.

4. Best. 3,80705 grm. Lösung gaben 0,002 grm. Rückstand = 1543 : 1.

Mittel = 1538 : 1.

II. Löslichkeitsbestimmungen der Trehalose in Alkohol von 90 %.

2. Best. 6,8628 grm. Lösung gaben 0,0073 grm. Rückstand = 948 : 1.

3. Best. 7,2455 grm. Lösung gaben 0,0075 grm. Trehalose = 966 : 1.

Mittel = 957 : 1.

III. Löslichkeitsbestimmungen der Trehalose in 80proc. Alkohol.

3. Best. 4,764 grm. Lösung gaben 0,43 grm. Rückstand = 110 : 1.

4. Best. 5,7916 grm. Lösung gaben 0,05875 grm. Rückstand = 97 : 1.

Mittel = 103 : 1.

IV. Löslichkeitsbestimmungen der Trehalose in 70 proc. Alkohol.

3. Best. 2,10275 grm. Lösung gaben 0,026 grm. Rückstand = 80 : 1.

4. Best. 2,3975 grm. Lösung gaben 0,3425 grm. Rückstand = 70 : 1.

Mittel = 75 : 1.

V. Löslichkeitsbestimmungen der Trehalose in Methylalkohol

(spec. Gew. 0,797 bei 15°).

2. Best. 4,52 grm. Lösung gaben 0,01175 grm. Rückstand = 376 : 1.

3. Best. 4,4685 grm. Lösung gaben 0,0125 grm. Rückstand = 381 : 1.

Mittel = 378 : 1.

VI. Löslichkeitsbestimmungen der Trehalose in abs. Aether.

2. Best. 4,9811 grm. Lösung gaben 0,0013 grm. Rückstand = 3831 : 1.

4. Best. 4,2965 grm. Lösung gaben 0,0012 grm. Rückstand = 3580 : 1.

5. Best. 4,2577 grm. Lösung gaben 0,00115 grm. Rückstand = 3702 : 1.

Mittel = 3704 : 1.

4) Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes verfuhr ich nach der von Prof. Dr. Dragendorff*) empfohlenen Methode. Das Resultat mehrerer Versuche war mit Berücksichtigung der von Thorpe vorgeschlagenen Correctur, welche 1,0997 ^{0} ausmachte, = 121,0927 ^{0}. Berthelot bestimmte ihn, wie gesagt, zu 120 ^{0}.

Verhalten der Trehalose gegen polarisirtes Licht vor und nach Behandlung mit Schwefelsäure.

Um die Grösse der Ablenkung des polarisirten Lichts durch Trehalose zu bestimmen, wurde eine 10 proc. auf krystallwasserfreie Substanz berechnete, wässerige Trehaloselösung im Wild'schen Polaristrobometer bei gelbem Natronlicht untersucht. Die Länge der 24,808 Ccm. fassenden Röhre betrug 2 Dcm., das spec. Gew. der Lösung bei 15 ^{0} 1,039.

*) Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen. Göttingen 1882 pag. 13.

Die Bestimmungen wurden in allen 4 Quadranten ausgeführt, und gebe ich die Beobachtungen der Reihenfolge nach wieder:

eeres Rohr	104,62			
	104,45	104° 55		
	104,32			
	104,84			
olles Rohr	144,80		39° 95	
	144,08			
	144,80	144° 50		
	144,00			
	144,32			39° 435
eeres Rohr	195,26			
	195,12	195° 22		
	195,22			
	195,28		39° 26	
olles Rohr	234,24			
	234,38	234° 48		
	234,64			
	234,70			

leeres Rohr	285,20			
	285,10	285° 20		
	285,50			
	285,00			
			39° 32	
volles Rohr	324,54			
	324,60	324° 52		
	324,66			
	324,30			
				39° 435
leeres Rohr	14,60			
	14,46	14° 56		
	14,44			
	14,82			
			39° 21	
volles Rohr	53,96			
	53,52	53° 77		
	53,94			
	53,64			

Daraus folgt für $C^{12} H^{22} O^{11}$ nach der Formel

(α) $D = \frac{a \cdot v}{l \cdot p}$ *) $= \frac{39{,}435 \cdot 24{,}808}{2{,}4808 \times 2} = 197^0\ 17$ rechts.

Dieses Resultat auf $C^{12} H^{22} O^{11} + 2\ H^2O$ berechnet ergiebt eine Drehung nach rechts von $180^0 6$.

Das Verhalten der Trehalose gegen verdünnte Säuren habe ich an wässrigen Lösungen studirt, die 1 %, 2 % und 4 % concentrirte Schwefelsäure enthielten. Di

*) a = der beobachtete Ablenkungswinkel für Natronlicht
v = Volum der Lösung.
l = Länge der Röhre.
p = Gewichtsmenge der in v enthaltenen Substanz.

einzelnen Lösungen wurden unter Rückflusskühlung verschieden lange Zeit gekocht, der Verlust an Wasser ersetzt, die Säure mit Baryumcarbonat abgestumpft, und nun das Polarisationsvermögen bestimmt.

1. Trehalose, mit 1% concentrirter Schwefelsäure eine Stunde lang gekocht, drehte die Polarisationsebene noch um 174° nach rechts*).

2. Trehalose, mit 1% conc. SO_4H_2 2 Std. gekocht, drehte das polarisirte Licht 162°4 nach rechts.

3. Trehalose, mit 1% conc. SO_4H_2 3 Std. gekocht, drehte das polarisirte Licht 140°5 nach rechts.

4. Trehalose, mit 1% conc. SO_4H_2 4 Std. gekocht, drehte das polarisirte Licht 124°4 nach rechts.

5. Trehalose, mit 1% conc. SO_4H_2 5 Std. gekocht, drehte das polarisirte Licht 114°4 nach rechts.

6. Trehalose, mit 1% conc. SO_4H_2 6 Std. gekocht, drehte das polarisirte Licht 109°0 nach rechts.

Daraus folgt, dass die Trehalose nur sehr langsam durch verdünnte Schwefelsäure invertirt wird.

Nachdem das Polarisationsverhalten bestimmt, wurden die drei ersten Lösungen getrennt in parallelwandigen Schalen verdunstet und der amorphe Rückstand mit wenig 80proc. Alkohol übergossen, worauf nach einigen Tagen charakteristische Krystalle in den

*) Die Länge der Röhre betrug 0,5 Dcm. und das Volum der Flüssigkeit 6,1702 Ccm. Die Lösung enthielt ursprünglich 10% Trehalose. Der Werth für a betrug bei (1) 8,7°, bei (2) 8,12°, bei (3) 7,025°, bei (4) 6,22°, bei (5) 5,72°, bei (6) 5,45°.

Formen der Trehalose sich bildeten. Die Reste der drei letzten Lösungen, zusammengegossen und derselben Behandlung unterzogen, zeigten meistens kurze prismatische zu Drusen vereinigte Krystalle, eingelagert in eine amorphe Grundsubstanz.

2. Eine 2 proc. wässrige Lösung von Trehalose, welche mit 2% concentrirter Schwefelsäure eine Stunde lang gekocht hatte, drehte das polarisirte Licht um (α) $D = \frac{24{,}808 \cdot 6{,}2}{2 \cdot 0{,}49616.} = 155^0$ nach rechts.

3. Eine Lösung von 2% Zucker und 4% conc. SO_4H_2, eine halbe Stunde gekocht, lenkte die Polarisationsebene um

(α) $D = \frac{24{,}808 \cdot 6{,}05}{2 \cdot 0{,}49616} = 151^0 25$ nach rechts ab.

Daraus folgt, dass selbst bei concentrirterer Säuremischung die Inversion nur langsam erfolgt, und dass bei der Behandlung der Trehalose mit Schwefelsäure neue Zuckerarten entstehen, deren Gemenge die Polarisationsebene mehr nach rechts dreht als Traubenzucker. Eine dieser Glycosen krystallisirt weit leichter als Traubenzucker. Ueber die chemischen und physikalischen Eigenschaften wird Prof. Dr. Dragendorff weitere Untersuchungen veranstalten, sobald das dazu erforderliche Material, welches ihm von Herrn Heinr. Knobloch in Baku in Aussicht gestellt ist*), hier eingetroffen sein wird.

*) Von genanntem Herrn ist auch die Portion der Trehala, welche ich zur Bearbeitung erhielt, Prof. Dragendorff geschenkt worden. Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich auch meinerseits dafür bestens danke.

Verhalten der Trehalose gegen Hefe und alkalische Kupferlösung.

5 Ccm. einer 10proc. wässrigen Trehaloselösung wurden mit Hefe versetzt und ein Gährungsversuch in einem Eudiometer über Quecksilber angestellt; nach 30 Stunden hatte sich noch keine Spur von Kohlensäure gebildet. Ebenso wenig entwickelte sich dieselbe nach mehrstündiger Behandlung einer gleichen Lösung mit 0,01 % Invertin.

Ebenso concentrirte Lösungen, mit 1 % concentrirter Schwefelsäure 1 bis 6 Stunden gekocht und in gleicher Weise der Gährung unterworfen, gab folgendes Resultat:

Innerhalb 24 Stunden hatten sich aus der eine Stunde mit Schwefelsäure gekochten Lösung 15 Ccm. Kohlensäure, aus der zwei Stunden 30 und aus derjenigen, welche drei Stunden lang gekocht hatte, 45 Ccm. Kohlensäure entwickelt. Bei den Lösungen, welche 4, 5 und 6 Stunden mit Schwefelsäure gekocht waren, blieb das gebildete Volumen Kohlensäure ungefähr das gleiche, wie bei der Portion, welche 3 Stunden gekocht worden war.

Was nun das Verhalten der Trehalose gegen alkalische Kupferlösung betrifft, so wird letztere von ihr auch bei mehrere Minuten fortgesetztem Kochen nicht reducirt. Kocht man aber die Trehalose zuvor längere Zeit mit Schwefelsäure, so erfolgt, wie nachstehende Versuche es lehren, eine Reduktion, weil ein Theil

Trehalose in Glycose umgewandelt wird. Aber selbst nach längerer Einwirkung der Säure wird die Reduktion der Kupferlösung nicht so bedeutend, dass daraus auf eine völlige Umwandlung der Trehalose in Dextrose geschlossen werden kann.

1 grm. Trehalose wurde mit 20 Ccm. Wasser und $^1/_2$ % concentrirter Schwefelsäure 3, 4 und 5 Stunden lang gekocht, das verdunstete Wasser ersetzt und eine Titrirung mit frisch bereiteter Fehling'scher Lösung nach der Modification von Prof. Dr. Dragendorff*) vorgenommen.

Von der Lösung, welche drei Stunden gekocht hatte, wurden 40 Ccm. verbraucht, ohne dass eine völlige Entfärbung von 10 Ccm. Fehling'scher Lösung zu erreichen war.

Nach vierstündigem Kochen genügten in zwei Versuchen 32 Ccm. Lösung, um 10 Ccm. Fehling'scher Flüssigkeit völlig zu entfärben, welches Resultat nach fünfstündigem Kochen obiger Zuckerlösung mit Schwefelsäure bereits durch 29 Ccm. erzielt wurde.

Da nun 10 Ccm. Fehling'scher Lösung 0,05 grm. Glycose entsprechen, so wurden von 1 grm. Trehalose nach vierstündigem Kochen mit $^1/_2$ % conc. Schwefelsäure

*) Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen. Göttingen 1882 p. 79.

$$32 : 0{,}05 = 200 : x = 0{,}3125 \text{ grm.},$$

nach fünfstündigem Kochen

$$29 : 0{,}05 = 200 : x = 0{,}3448 \text{ grm.}$$

Glycose erzeugt.

Es hat demnach das Gemenge von Glycosen, welches aus der Trechalose unter Einfluss von verdünnter Schwefelsäure hervorgeht, nur ca. $^1/_3$ des Wirkungswerthes des Traubenzuckers. Vielleicht, dass eines der Spaltungsprodukte der Trehalose überhaupt nicht auf alkalische Kupferlösung wirkt.

Darstellung und Eigenschaften des Amylum aus der Trehala.

Um grössere Mengen Stärkemehl herzustellen, wurde derjenige Theil der Trehala, welcher bei der Extraction des Zuckers mit heissem Alkohol sich in letzterem nicht gelöst hatte, mit einer grösseren Quantität 30 proc. Weingeistes übergossen *) und unter häufigem Umschütteln 24 Stunden an einem kühlen Ort aufbewahrt. Die abgestandene Flüssigkeit wurde dann vorsichtig abgegossen, filtrirt und der Rückstand in derselben Weise noch 3 Mal mit 30 proc. Alkohol behandelt. Getrocknet und im Mörser verrieben, stellte dieser Rückstand ein grauweisses, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches die für Amylum charakteristischen Eigenschaften hatte.

Bei der mikroskopischen Untersuchung dieses Stärkemehls sah man bei schwacher Vergrösserung durchsichtige, rundliche oder unregelmässig geformte Körper, welche theils isolirt waren, theils durch eine schleimige Masse mit einander verklebt zu sein schienen. An einzelnen Körnern war bei starker Vergrösserung

*) Reines Wasser wird so schleimig, dass eine Extraction damit unmöglich ist.

eine concentrische Schichtung wahrzunehmen, andere, und zwar die meisten, zeigten radienförmig verlaufende Risse. Mit Jodwasser färbten sich einige Körner gar nicht, die meisten aber sonderbarer Weise nicht tiefblau, sondern kupferbraun. Eine Violettfärbung war erst nach Zusatz von viel Jodwasser, das längere Zeit einwirken musste, zu erzielen.

Da es nun zu erwarten war, dass die für Amylum gehaltene Substanz noch andere fremde Bestandtheile einschliesse, so machte ich, um reines Amylum zu erhalten und die Menge desselben zu bestimmen, folgenden Versuch:

Mehrere Portionen dieser Substanz, von denen jede 3 grm. enthielt, wurden in Stöpselflaschen mit einer 4 proc. alkoholischen Kaliumhydratlösung übergossen, luftdicht verbunden und einer Temperatur von ungefähr 80° zweimal vierundzwanzig Stunden ausgesetzt. Alles, was in dieser Zeit sich gelöst hatte, wurde vorsichtig abgegossen, der Rückstand auf dem Filter anfangs mit 95 proc. Alkohol und dann mit Wasser ausgewaschen. Zwei Portionen, zur quantitativen Analyse bestimmt, wurden auf einem tarirten Filter bis zum constanten Gewicht getrocknet, gewogen und ergaben im Mittel einen Rückstand von 63,23 % (37,9 % der Trehala).

Unter das Mikroskop gebracht, zeigte dies Amylum dieselbe Beschaffenheit, wie das pag. 55 beschriebene, nur dass diesmal die Formverhältnisse deutlicher zu Tage traten und mit Jod leicht eine Violettfärbung erzielt wurde.

Um die Einwirkung der Diastase auf das Amylum der Trehala zu studiren, wurden 5 grm. der stärkemehlartigen Substanz mit 100 Ccm. Wasser auf 100° erhitzt, im Wasserbade bis auf 40° abgekühlt und mit 0,05 grm. Diastase versetzt. Nachdem das Gemenge 4 Stunden bei einer Temperatur von 40° erwärmt worden war, wurde es mit 500 Ccm. abs. Alkohols gemischt, filtrirt, das Filtrat ungefähr auf 25 Ccm. eingedampft und dann mit destillirtem Wasser bis auf 100 Ccm. verdünnt. Diese Lösung wurde durch Titriren auf den Gehalt von Maltose untersucht.

17,6 Ccm. Lösung waren erforderlich, um 10 Ccm. Fehling'scher Flüssigkeit zu entfärben, woraus hervorgeht, dass aus 5 grm. der für Amylum gehaltenen Substanz durch die Behandlung mit 0,05 grm. Diastase

$$17{,}6 : 0{,}05 = 100 : x$$

= 0,28 grm., oder 5,6 % Maltose entstanden waren.

Eine zweite Portion Amylum, in derselben Weise mit 0,1 grm. Diastase behandelt, ergab genau dasselbe Resultat. Rechnet man, dass der Rückstand nach Behandlung mit starkem und schwachem Alkohol 60 % der Trehala ausmacht, so entspricht letztere Zahl 3,36 % der Trehala. Berücksichtigt man ferner, dass ca. 50 % des Amylums bei Einwirkung von Diastase in Maltose umgewandelt werden, so wären ca. 6,72 % der Trehala nach Art des Stärkemehls durch Diastase zersetzt worden.

Die Filterrückstände dieser beiden Versuche wurden mit Wasser ausgewaschen und die Filtrate eingedampft. Das erste Filtrat, mit 95 proc. Alkohol versetzt, hinterliess einen gummiartigen Niederschlag, welcher, getrocknet, 0,1720 grm. wog = 0,3784 %.

Aus dem zweiten Filtrat fällte ich mit abs. Alkohol einen Niederschlag von gleicher Beschaffenheit, der aber, getrocknet, = 0,2665 grm. wog = 0,533 %. Das hier erhaltene Produkt entsprach in seinen Eigenschaften dem Dextrin.

Die Wirkung verdünnter Schwefelsäure auf das Amylum der Trehala zeigt folgendes Experiment:

5 grm. Amylum, mit 2 % conc. Schwefelsäure und 100 Ccm. Wasser 4 Stunden gekocht und durch die Fehling'sche Lösung auf entstandene Glycose untersucht, ergaben, da 5 Ccm. Lösung genügten, um die Fehling'sche Flüssigkeit zu entfärben, einen Gehalt von

$$5 : 0{,}005 = 100 : x =$$

0,1 grm. oder 20 % Glycose.

Dieselbe Beobachtung machte ich bei einer ebenso zusammengesetzten Lösung, die ich 5 und 6 Stunden kochte.

Hieraus folgt:

1) Dass die Amylumkörner der Trehala, was übrigens auch schon früher behauptet worden, sehr widerstandsfähig sind. Auffällig ist aber namentlich die so geringe Wirkung der Diastase. (Letztere war gegen

gewöhnliches Stärkemehl sehr wirksam, so dass sie Kleister aus Kartoffel- und Weizenstärke schon in wenigen Secunden verflüssigte).

2) Dass die für Amylum gehaltene Substanz aus der Trehala auch unter Einwirkung von Schwefelsäure nur verhältnissmässig wenig Glycose giebt.

3) Dass die Amylumkörner der Trehala eine grosse Menge der widerstandsfähigsten Form des Stärkemehls — Stärkecellulose — enthalten.

Alles dies lässt sich wol nur durch die Annahme erklären, dass das Amylum, bevor es in den Cocons abgelagert wurde, bereits eine chemische Veränderung erfahren hat und zwar derart, dass der grössere Theil der sogenannten Granulose extrahirt oder in eine in Wasser unlösliche, erst nach Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auflösliche Schleimsubstanz umgewandelt wird. Die Menge letzterer liesse sich zu annähernd 10,93 % vom Gewichte der Trehala berechnen.

Darstellung und Eigenschaften des in der Trehala enthaltenen löslichen Pflanzenschleims.

Nachdem ich den Zucker und das Amylum aus der Trehala isolirt, wandte ich meine Aufmerksamkeit auf den in Wasser und theilweise auch in sehr verdünntem Weingeist löslichen gummiartigen Stoff, dessen ich vorübergehend schon einige Mal Erwähnung gethan habe.

Bei der Darstellung des Amylum wurde (cf. pag 40) der in 90proc. Alkohol nicht lösliche Rückstand aus der Trehala mehrmals mit 30proc. Alkohol ausgewaschen und die abgestandene Flüssigkeit filtrirt. Diese Filtrate, welche ausser dem gummiartigen Stoff noch ganz geringe Mengen Trehalose enthielten, die beim Stehen theilweise herauskrystallisirte, wurden gesammelt, bis zur Syrupconsistenz eingedampft und mit abs. Alkohol versetzt. Es entstand ein grauer, höchst klebriger, zäher, guttaperchaartiger Niederschlag, der folgende Eigenthümlichkeit zeigte:

In einem Mörser mit einer geringen Quantität abs. Alkohols geknetet, erhärtete anfangs das Präcipitat, um bei fortgesetztem Kneten sich in ein staub-

feines, farbloses Pulver zu verwandeln, das, über Schwefelsäure getrocknet, gelblichweiss wurde. Die Reinigung mit thierischer Kohle war fast unmöglich, da die Lösung schwer filtrirte, und da selbst durch doppelte Filter Kohlenreste mit derselben hindurchgingen. Das Pulver, welches sich in Wasser leicht löste, wurde als Pflanzenschleim erkannt und gab folgende für letzteren charakteristische Reactionen:

Neutrales essigsaures Blei bewirkte in einer concentrirten Lösung einen käsigen Niederschlag.

Durch Eisenchlorid entstand ein starker gallertiger Niederschlag.

Durch Borax wurde eine Verdickung der Lösung bewirkt.

Wasserglas erzeugte einen gallertigen Niederschlag.

Durch alkalische Kupferlösung entstand ein gallertiger Niederschlag; dieselbe wurde beim Kochen nicht reducirt, selbst nicht nach kurzem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

Mit Jod färbte sich die Lösung nur gelb.

In Lösung mit verdünntem Methylalkohol wurde die Substanz durch Aetzbaryt gefällt.

Um das Verhalten dieses Pflanzenschleims gegen polarisirtes Licht zu prüfen, wurde eine 2,5 proc. wässrige Lösung in einer 0,5 Dcm. langen und 6,17 Ccm. fassenden Röhre eines Wild'schen Polaristrobometers bei gelbem Natronlicht untersucht. (Da die Lösung nicht ganz klar war, so kann für völlige Genauigkeit nicht eingestanden werden).

Der beobachtete Ablenkungswinkel nach rechts betrug $1^0 22$.

Daraus folgt nach der Formel:

$$(\alpha)\ D = \frac{v \,.\, a}{l \,.\, p} = \frac{6{,}17 \,.\, 1{,}22}{0{,}5 \,.\, 0{,}15425} = 97^0\ 6.$$

Eine ebenso concentrirte Lösung, mit $^1/_2$% conc. Schwefelsäure eine Stunde gekocht, drehte die Polarisationsebene $90^0 4$ nach rechts.

Ich beschliesse den chemischen Theil meiner Arbeit mit einer Angabe der approximativen procentischen Zusammensetzung der Trehalamanna.

Feuchtigkeit	10,78
Aschensubst. (davon Phosphorsäure c. $0{,}002^0$)	2,79
Fett und Chlorophyll	0,16
Trehalose	23,84
Gerbsäure	Spuren
Citronensäure	Spuren
In Wasser lösliche Stickstoffsubstanz als Eiweisssubstanz berechnet	8,09
In Wasser unlösliche, aber in verdünnter Natronlauge lösliche eiweissartige Substanz	1,88
In Wasser und verdünnter Natronlauge unlösliche eiweissartige Substanz	2,31
Celluloseartige Substanz, fast nur aus den Amylumkörnern stammend,	24,90
Wahres Amylum (Granulose)	6,72
In Wasser löslicher Schleim	7,60
In Wasser unlöslicher Schleim, wahrscheinlich durch Zersetzung von Amylum entstanden	10,93

Zur Entstehung der Trehalacocons.

Um zum dritten Theil der Aufgabe, welche ich mir gestellt, überzugehen, bemerke ich, dass ich in der Literatur keinen befriedigenden Aufschluss über die Entstehung der Trehala zu finden vermochte.

Denn die Vermuthung Berthelot's ([7]), der Cocon entstehe durch einen Stich des Käfers, ähnlich den Galläpfeln, erschien mir schon bei blosser makroskopischer und mikroskopischer Betrachtung der Cocons unwahrscheinlich. Es fehlte jede Structur eines Zellgewebes, wie man es sonst bei Galläpfeln etc. sieht.

Einleuchtender erschien mir die Ansicht Guibourt's, ([1]) dass die Larve die Zweige des Echinops benage und das Amylum derselben, welches sie nicht verdauen könne, zum Aufbau des Cocons, „der späteren Wohnung des Käfers," verwende.

Der Umstand endlich, dass Guibourt in einem Cocon ein Ei gefunden, konnte zu der Erwägung führen, ob nicht der Käfer selbst den Cocon anfertige, um in demselben seine Eier zu legen.

Von diesen drei Möglichkeiten der Entstehung der Cocons behielt ich als leitenden Gesichtspunkt bei der Untersuchung des Gesammtmaterials nur die zwei zuletzt ausgesprochenen im Auge.

Berthelot's Vermuthung, es handle sich bei der Bildung der Cocons nur um einen durch den Stich des Käfers bewirkten pathologischen Auswuchs des Distelzweiges, wird auch hinfällig angesichts der Thatsache, dass sich schon dem beobachtenden Auge der Cocon als ein fremdes von aussen dem Zweige angeklebtes Gebilde darbietet. Bekräftigt wird dieses Verhältniss noch durch den Umstand, dass sich der Cocon von seinem Stengel ablöste, sobald ich die dem letzteren anhaftenden Partien mit Wasser beträufelte.

Die zweite der ausgesprochenen Vermuthungen, dass es sich um einen schützenden Ort für die Nachkommenschaft handele, gewissermassen um ein Analogon der Erscheinungen, die man bei einzelnen Schildläusen etc. beobachtet, dass das dem Tode verfallene Weibchen sich mit den Eiern einschliesst, um die Reste ihrer Körpersubstanz der jungen Nachkommenschaft zu Gute kommen zu lassen, wurde schon erschüttert durch das Auffinden einzelner Larven in fest verschlossenen und an ihrer Innenseite unversehrten Cocons. Vollkommen unmöglich erscheint aber diese Vermuthung bei der Ueberlegung, dass ja in diesem Fall die im Cocon aufgefundenen Käfer natürlich alle Weibchen sein müssten.

Die vom Herrn Prof. Dr. Braun freundlichst ausgeführte Untersuchung von 39 Käfern auf ihr Geschlecht ergab aber den Befund von 23 Männchen und 16 Weibchen.

Hatte Guibourt nur die Vermuthung ausgesprochen, die Larve bilde den Cocon, so wurde mir diese Vermuthung durch einige Befunde zur Gewissheit.

Ich fand nämlich bei der Untersuchung der Cocons 6 Larven, die, obgleich vertrocknet und theilweise zerstört, die grösste Aehnlichkeit darboten mit der von Laboulbène *) beschriebenen und abgebildeten Larve des Larinus carlinae.

Laboulbène macht nun die Mittheilung, dass die auf der Serratula arvensis vorkommende Larve des Larinus carlinae sich aus den Blumen- und Kelchblättern dieser Pflanze einen Cocon baue, indem sie dieselben durch eine klebende Masse verbinde, um sich in diesem Gehäuse zum Käfer umzugestalten.

Ferner erwähnt Laboulbène, dass die von Jacquelin Duval auch in Montpellier aufgefundene Larve des Larinus maculosus Schoennher in den Blütenköpfen des Echinops vitro vorkommen. Sie nähre sich von den Blütenköpfen des Receptaculum's und baue sich einen widerstandsfähigen Cocon aus Pflanzenfasern, die sie durch ein Sekret verklebe.

---

*) Histoire des mètamorphoses du larinus carlinae par M. le Dr. A. Laboulbène. Annales entomologiques ser. 3. tome 6. Paris 1858 pag. 279 ff.

In Berücksichtigung dieser Thatsachen lässt sich mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass auch die Larve des Larinus maculatus s. nidificans, analog jenen Larven ihrer Gattung, den Trehalacocon bildet, um in demselben ihre Metamorphose durchzumachen. Wenn dieser Annahme die Erfahrung entgegen zu stehn scheint, dass die Cocons durch ihre grosse Härte dem Auskriechen des Käfers Schwierigkeiten bereiten müssen, so ist doch auf die gerade bei Rüsselkäfern sehr kräftig entwickelten Fresswerkzeuge und den Umstand hinzuweisen, dass die Cocons bei kurzer Einwirkung von Regen fast gallertartig erweicht werden.

Ist der Cocon somit als ein Produkt der Larve anzusehen, in welchem sie ihre Entwicklung durchmacht, so fragt es sich, woher die Larve das Material zu diesem Bau bezieht.

Guibourt(1) ist der Meinung, sie entnehme das Material der Pflanze, auf welcher sie den Cocon baut, und begründet dies dadurch, dass sich im Mark der Distel an den angenagten Partien Amylum von derselben Beschaffenheit, wie in der Trehala, vorfinde.

Ich habe nun mehrere Stengelreste, welche ich der Trehala beigemengt, zum Theil noch anhängend gefunden, mikroskopisch untersucht, in dem Mark derselben aber kein Amylum nachweisen können. Bei Schnitten, die ich durch angefressene Stellen machte, fand ich allerdings Amylumkörner, die dasselbe Verhalten zeigten, wie das Amylum der Trehala. Aber

diese Amylumkörner fanden sich ausserhalb des normalen Gewebes und bewiesen ihre Unabhängigkeit vom letzteren schon durch ihr zu grosses Durchschnittsmass den Pflanzenzellen gegenüber. In den Gewebszellen selbst war merkwürdiger Weise gar kein Amylum zu finden.

Diesen meinen mikroskopischen Befund hat Herr Prof. Dr. Russow, welcher auf meine Bitte einige Schnitte anfertigte, bestätigt.

Ich kann nur bedauern, dass mir nur die obersten Stengeltheile des Echinops zur Verfügung standen, und dass ich nicht zu entscheiden vermochte, ob nicht das Mark in näher zur Wurzel gelegenen Stengeltheilen Stärkemehl enthält.

Die Larve benagt die Zweige des Echinops, nicht um ihr Haus daraus zu bauen, sondern um letzteres zu befestigen resp. Material zu sparen, denn es bildet die ausgenagte und mit Trehala gleichsam ausgepolsterte Concavität des Stengels einen Theil der inneren Wand der Cocons.

Wir sahen also, dass Amylum nicht in solchen Stengeltheilen der Distel vorkommt, die sich in der Nähe der Cocons des Larinus nidificans finden. Aber auch Trehalose konnte ich in den bezeichneten Stengelresten nicht auffinden. Ich habe nämlich gegen zwanzig Stengel der Distel nach sorgfältiger Entfernung aller fremden Bestandtheile gepulvert und mit 90proc. Alkohol eine Stunde gekocht, die Lösung auf ein kleines Volum

eingedampft und in die Kälte gestellt. Wäre nun Trehalose in den Stengeln gewesen, so hätte sie durch Alkohol extrahirt werden und nach einigen Tagen herauskrystallisiren müssen.

Selbst nach zwei Wochen war keine Spur von Krystallen zu sehen, und auch auf chemischem Wege liess sich Trehalose nicht nachweisen.

Es ist somit noch nicht als erwiesen zu betrachten, dass die Larve das Material, welches sie ja selbst nicht bilden kann, weil es ein vegetabilisches, von derselben Pflanze, an welcher ihre Cocons gefunden werden, beziehe.

Zuletzt erwähne ich noch einen Befund, der für die Beurtheilung der Thatsache, dass der Käfer in dem Cocon sehr häufig zerstört vorgefunden wird, mir von Bedeutung zu sein scheint.

Bei der Untersuchung der Cocons stiess ich einmal auf eine kleine Larve und ein anderes Mal auf puppenartige ovale Gebilde von Erbsengrösse, die von einem gelben Gespinnst umgeben waren und stecknadelkopfgrosse Löcher zeigten. Diese Löcher führten in kleine Hohlräume, welche durch Scheidewände von einander getrennt waren. Die Kammern erwiesen sich als leer.

Es wäre widersinnig diese Gebilde als Larinuspuppen zu bezeichnen, vielmehr ist es wahrscheinlich, dass sie einem Parasiten angehören, der, nachdem er den Käfer oder die Larve zerstört, seine Metamorphose durchmacht und dann den Trehalacocon verlässt.

Die vorher erwähnte Larve, welche am Rücken roth, an der Bauchseite gelblich gefärbt und in allen Dimensionen kleiner als die Larinuslarven war, überhaupt in keiner Beziehung den letzteren glich, kann vielleicht in Zusammenhang gebracht werden mit jenen puppenartigen Gebilden.

Aus diesen meinen bisherigen Untersuchungen fasse ich kurz folgendes Resumé zusammen:

Die Trehala ist ein Produkt der Larve des Larinus nidificans s. maculatus, die in derselben ihre Metamorphose durchmacht. Es ist nicht erwiesen, dass sie das Material dazu aus der Pflanze, auf welcher der Cocon sich findet, bezieht. Sie verbindet dieses Material, nachdem es höchst wahrscheinlich chemisch verändert worden ist, mittelst eines Secrets zu einem sich härtenden festen Gehäuse.

Thesen.

1. Bei Pernionen und circumscripten Hyperaemien ist mit Vortheil Elektricität zu verwenden.
2. Eine exakt angelegte Knopfnath macht alle anderen Näthe überflüssig.
3. Durch die Breslau'sche Magendarmprobe kann nicht bestimmt werden, wie lange das Kind gelebt hat.
4. Eine atelectatische Lunge nach Vollführung von Schultz'schen Schwingungen unterscheidet sich von einer Lunge, die geathmet hat.
5. Die Guttaperchaplombe von Lippold kann unter Umständen als eine permanente bezeichnet werden.
6. Nach Extraction eines Zahnes ist das beste blut- und schmerzstillende Mittel concentrirte Carbolsäure.
7. Die Anwendung 2proc. Lösung von Argentum nitricum bei Neugeborenen behufs Vermeidung von Conjunctivalblennorrhoe ist ein zu energisches Verfahren.

Thesen.

1. Bei Pernionen und circumscripten Hyperaemien ist mit Vortheil Elektricität zu verwenden.

2. Eine exakt angelegte Knopfnath macht alle anderen Näthe überflüssig.

3. Durch die Breslau'sche Magendarmprobe kann nicht bestimmt werden, wie lange das Kind gelebt hat.

4. Eine atelectatische Lunge nach Vollführung von Schultz'schen Schwingungen unterscheidet sich von einer Lunge, die geathmet hat.

5. Die Guttaperchaplombe von Lippold kann unter Umständen als eine permanente bezeichnet werden.

6. Nach Extraction eines Zahnes ist das beste blut- und schmerzstillende Mittel concentrirte Carbolsäure.

7. Die Anwendung 2proc. Lösung von Argentum nitricum bei Neugeborenen behufs Vermeidung von Conjunctivalblennorrhoe ist ein zu energisches Verfahren.